

003498875

WPI Acc No: 1982-46840E/ 198223

**Polymerising fluorine contg. monomer - using polyperfluoroether  
carboxylic acid salt as surfactant**

Patent Assignee: NIPPON OIL SEAL IND CO LTD (NIOD )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 57070112	A	19820430	JP 80147433	A	19801021	198223 B
JP 86046003	B	19861011				198645

Priority Applications (No Type Date): JP 80147433 A 19801021

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 57070112	A		4		

Abstract (Basic): JP 57070112 A

Process comprises radical polymerising fluorine contg. monomer using polyperfluoroether carboxylic acid salt as surfactant. The polyperfluoroether carboxylic acid salt is the alkali metal salt or ammonium salt. It is pref. of formula:

$\text{CnF}_{2n+1}\text{-O}(\text{CnF}_{2n})_{1-\text{O}}\text{mCn-1F}_{2n-1}\text{COOH (I)}$

(where n is 1-4 and m is 0-12). As the fluorine contg. monomer vinylidene fluoride, vinyl fluoride, tetrafluoroethylene, hexafluoropropane, trifluorochloroethylene etc. are cited. Emulsion polymerisation or suspension polymerisation is carried out in the presence of water soluble radical polymerisation initiator such as ammonium persulphate, K persulphate, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etc.

Polymerisation time can be reduced considerably. The polymer latex of fluorine contg. monomer obtd. has good stability and can be used effectively as such or in a thickened condition with thickener for uses such as paint, surface treating agent, release agent etc.

Derwent Class: A14; A82; E16; G02

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-70112

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 14/18  
2/16

識別記号

庁内整理番号  
7102-4 J  
7102-4 J

⑭ 公開 昭和57年(1982)4月30日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ フッ素含有単量体の重合方法

日立市弁天町3丁目3番24号

⑯ 特 願 昭55-147433

⑰ 出 願 昭55(1980)10月21日

⑱ 発 明 者 達春美

⑲ 出 願 人 日本オイルシール工業株式会社  
東京都港区芝大門1丁目12番15号

⑳ 代 理 人 弁理士 吉田俊夫

明 細 書

1 発明の名称

フッ素含有単量体の重合方法

2 特許請求の範囲

1. ポリパーフルオロエーテルカルボン酸塩を界面活性剤に用いてラジカル重合反応を行なうことを特徴とするフッ素含有単量体の重合方法。

2. ポリパーフルオロエーテルカルボン酸塩がアルカリ金属塩である特許請求の範囲第1項記載のフッ素含有単量体の重合方法。

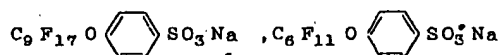
3. ポリパーフルオロエーテルカルボン酸塩がアンモニウム塩である特許請求の範囲第1項記載のフッ素含有単量体の重合方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、フッ素含有単量体の重合方法に関する。更に詳しくは、フルオロカーボン系界面活性剤の存在下に行われるフッ素含有単量体の重合方法に関する。

フッ素含有単量体を乳化重合法、けん濁重合法などによつてラジカル重合させる場合、一般に乳化剤としてのフルオロカーボン系界面活性剤の存在下で重合反応が行われる。通常用いられるフル

オロカーボン系界面活性剤は、例えば下記のようなパーフルオロアルキル基を有するカルボン酸塩(特公昭36-11985号公報参照)またはスルホン酸塩であり、塩の形としてはアルカリ金属塩またはアンモニウム塩が用いられる。



しかしながら、これらの界面活性剤の存在下にフッ素含有単量体のラジカル重合反応を行なうと、得られる重合体ラテックスの安定性が悪いばかりではなく、重合速度も遅いという問題点がみられる。例えば、前記の如きカルボン酸塩を用いた場合には、重合速度の点では問題がないものの、特に生成重合体ラテックスの安定性に問題があり、実用的な濃度である固形分濃度35%程度でもラテックス状となはならず、クリーム状を呈するようになる。より広く用いられている前記の如きスルホン酸塩の場合には、特に重合速度への影響が大きく、界面活性剤を高濃度で用いたときに重合

速度の減少が著しい。また、生成する重合体ラテックスはそれ自体安定であるが、それを染料などに用いるために増粘剤を加えて粘度調節を行なうと、フロックの形成がみられるようになるので、その安定性も十分であるとはいえない。

本発明者は、これらの問題点の原因を解明し、それによつて重合速度を低下させず、しかも安定な重合体ラテックスを形成し得るフルオロカーボン系の界面活性剤を求めて、種々の検討を行なつた。まず、重合速度の点からは、前記カルボン酸塩型の界面活性剤の場合には重合速度的には問題がなく、不飽和結合を有する前記スルホン酸塩型の界面活性剤の場合に問題があることから、界面活性剤分子中の不飽和結合の存在が重合速度に悪影響を及ぼしているのではないかと考えた。また、前記カルボン酸塩型およびスルホン酸塩型の界面活性剤は、いずれも十分に安定な重合体ラテックスを与えないが、その原因をフルオロカーボン鎖の剛直性および長さの不十分性にあるものと考えた。

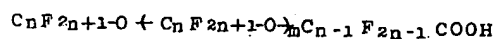
ルボン酸および例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水などの無機アルカリ金属塩またはアンモニウム塩を共存させることによつても行なうことができる。このようにして形成されるポリパーフルオロエーテルカルボン酸塩は、カルボン酸塩基およびエーテル結合の存在による親水性の十分な付与も考えられ、その使用割合としては一般に重合系の水性媒体の重量に対し約0.01~2%、好ましくは約0.1~1%の範囲にあることが望ましい。界面活性剤をこれ以上の割合で使用することは不経済で、また着色の原因ともなる。一方、これ以下の割合では、安定なラテックスを形成させることができない。

このようなポリパーフルオロエーテルカルボン酸塩を界面活性剤に用いてラジカル重合されるフッ素含有単量体としては、例えばフッ化ビニリデン、フッ化ビニル、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、トリフルオロクロルエチレン、ペンタフルオロプロペン、トリフルオロメ

そして、このような考え方に基き、主鎖に不飽和結合を有せず、フルオロカーボン鎖の長さも長くかつ柔軟な構造を有するポリパーフルオロエーテルカルボン酸のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩を選択し、これを界面活性剤に使用することにより、前記の如き本発明の課題が有効に解決できることをここに見出した。

従つて、本発明はフッ素含有単量体の重合方法に係り、フッ素含有単量体の重合はポリパーフルオロエーテルカルボン酸塩を界面活性剤に用いたラジカル重合反応によつて行われる。

アルキル金属塩またはアンモニウム塩の形で用いられるポリパーフルオロエーテルカルボン酸としては、一般式



で示されるものが用いられ、ここでnは1~4、好ましくは2~3、またmは0~12、好ましくは5~8程度のものが一般に用いられる。カルボン酸塩の形成は、重合反応系においても行なうことができ、反応系にポリパーフルオロエーテルカ

チルビニルエーテルなどが挙げられ、これらのフッ素含有単量体は単独重合またはこれら相互あるいは他の重合性単量体との共重合反応に供することができる。

重合反応は、適宜変更することは可能であるが、一般に次のような方法によつて行われる。イオン交換水を重合用水性媒体として用いて圧力反応容器に入れ、必要に応じて容器内を窒素ガスなどの不活性ガスで十分置換した後、ポリパーフルオロエーテルカルボン酸、塩形成用の無機アルカリ金属塩またはアンモニウム塩、重合度を調節するためのクロロホルム、アセトン、四塩化炭素、ヒドロキノンなどの連鎖移動剤およびフッ素含有単量体を仕込み、水溶性ラジカル重合開始剤の存在下で乳化重合またはけん濁重合せしめる。

水溶性ラジカル重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素など通常使用されているものが使用され、これらの水溶性過酸化剤と亜硫酸塩その他の還元剤とが組合せられたレドックス重合触媒系として用いることもで

きる。これらの開始剤は、水性媒体の重量に対し約0.0001～約0.1%程度の割合で用いられる。

このような水溶性ラジカル重合開始剤の存在下で行われる重合反応は、約1～100 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは約10～60 kg/cm<sup>2</sup>の重合圧力下で、約50～120℃、好ましくは約70～90℃の重合温度で行われるが、一般にレドックス重合触媒系では低温側で、また過酸化触媒系では高温側で反応を行なうことが好ましい。ポリパーフルオロエーテルカルボン酸塩を界面活性剤に用いた本発明の重合反応では、重合されるフッ素含有単量体の種類や他の重合条件によつても異なるが、その重合時間は約100～180分間程度で十分であり、従来用いられていたフルオロカーボン系界面活性剤使用の場合よりも重合所要時間を著しく短縮せしめることかできる。

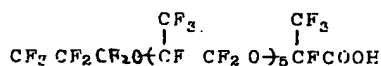
本発明方法によつて得られるフッ素含有単量体の重合体ラテックスは、このように安定性の点で著しくすぐれているため、そのままの状態あるいは増粘剤添加によつて増粘した状態で、塗料、

表面処理剤、離型剤などの用途に有効に使用することができる。

次に、実施例について本発明を説明する。

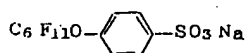
#### 実施例

容量1ℓのオートクレーブに、水530 ml、次式で示されるポリパーフルオロエーテルカルボン酸（米国特許第3660315号明細書参照）



53 g（46ミリモル）、炭酸ナトリウム0.5 g、クロロホルム8 mlおよびヘキサフルオロプロペン85 gを仕込み、80℃に昇温させた後、過硫酸アンモニウム2.6 gを加え、フッ化ビニリデン262 gを分添（ゲージ圧40～60 kg/cm<sup>2</sup>で圧入）し、120分間重合させた。固形分濃度36.1%、粘度5 cps（30℃）の共重合体ラテックス837 gが得られ、この結果重合率は88.5%となる。

このようにして形成された共重合体ラテックスに、次式で示される界面活性剤



1.86 gを加える。これに、ラテックスの固形分に対して0.7%のアクリル酸-アクリル酸メチル共重合体を増粘剤として加えるとラテックスの粘度は42 cps（30℃）となり、また0.2%のポリアクリル酸を加えると20 cps（30℃）となるが、いずれもフロックの発生はみられなかつた。

#### 比較例1

容量1ℓのオートクレーブに、水530 ml、実施例で生成共重合体ラテックスに加えられた界面活性剤1.87 g（4ミリモル）、クロロホルム8 mlおよびヘキサフルオロプロペン82 gを仕込み、80℃に昇温させた後、過硫酸アンモニウム2.6 gを加え、フッ化ビニリデン264 gを分添し、310分間重合させた。固形分濃度36.5%の共重合体ラテックス820 gが得られ、この結果重合率は83.4%となる。

このようにして形成された共重合体ラテックスに、実施例と同様に同量の界面活性剤およびポリアクリル酸を加えると、フロックが著しく発生す

るのが認められた。

#### 比較例2

容量1ℓのオートクレーブに、水530 ml、次式で示される界面活性剤 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{COONH}_4$  2.0 g（4ミリモル）、クロロホルム8 mlおよびヘキサフルオロプロペン81 gを仕込み、80℃に昇温させた後、過硫酸アンモニウム2.6 gを加え、フッ化ビニリデン285 gを分添し、185分間重合させた。固形分濃度33.2%の共重合体ラテックスが858 g得られ、この結果重合率は89.7%となる。

このようにして形成された共重合体ラテックスは、クリーム状を呈している。

以上の実施例および各比較例の対比から、次のようなことがいえる。即ち、ポリパーフルオロエーテルカルボン酸塩を界面活性剤に用いることにより、重合速度の上昇による重合所要時間の短縮、生成共重合体ラテックスを増粘してもフロックを生じない程のラテックスの安定性の確保などが図られ、これに対して従来公知のパーフルオロスル

昭和55年12月8日

特許庁長官 島 田 春 樹 殿

ホン酸塩またはパーフルオロカルボン酸塩系の界面活性剤を用いた場合には、共重合体ラテックスの増粘時にフロックが発生したり、あるいは生成共重合体ラテックス自体がクリーム状を呈するなど、ラテックスの安定性の点において著しく欠けるものがある。

代理人

弁理士 吉 田 俊 夫

## 1 事件の表示

昭和55年特許願第147433号

## 2 発明の名称

フッ素含有単量体の重合方法

## 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (438) 日本オイルシール工業株式会社

## 4 代理人

住所 東京都港区芝公園1の2の10 ロジマン芝公園607号

氏名 (6600) 弁理士 吉 田 俊 夫

電話 (03) 433-6347 番

## 5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 6 補正の内容

(1) 第2頁下第4行の「となはならず」は「ならず」に訂正する。

(2) 第4頁第15行の式を次のように訂正する。

